

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 564 476 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(13) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.04.95**

(51) Int. Cl.⁸: **C11D 3/386**

(21) Anmeldenummer: **92900162.6**

(22) Anmeldetag: **06.12.91**

(30) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/02340

(37) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/11347 (09.07.92 92/17)

(94) ENZYMZUBEREITUNG FÜR WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(32) Priorität: **24.12.90 DE 4041752**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.93 Patentblatt 93/41

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.04.95 Patentblatt 95/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(59) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 168 526
EP-A- 0 216 322
DE-B- 1 067 711
US-A- 4 176 079

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **PAWELCZYK, Hubert**
Alt Eiler 23
D-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder: **RÄHSE, Wilfried**
Bahlenstrasse 168
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **CARDUCK, Franz-Josef**
Landstrasse 18
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: **KÜHNE, Norbert**
Dürerstrasse 83
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: **RUNGE, Volker**
Am Feldkothen 23
D-4030 Ratingen (DE)
Erfinder: **UPADEK, Horst**
Im Sandforst 26
D-4030 Ratingen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 564 476 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

- Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 17 87 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marmerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegungsschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

- Ein weiterer Nachteil der vorgenannten Zubereitung ist darin zu sehen, daß die Enzyme nur in Form trockener Pulver verarbeitet werden können. Die üblicherweise bei der Enzymherstellung anfallenden Fermentbrühen lassen sich in dieser Form nicht einsetzen, sondern müssen zuvor entwässert werden. An diese Voraussetzung sind auch solche Verfahren gebunden, bei denen ausschließlich leicht lösliche Trägermaterialien, wie Zucker, Stärke und Celluloseether als Bindemittel zur Herstellung von Enzymzubereitungen eingesetzt werden.

- Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen und das entstandene Gemisch zu granulieren. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, so daß die Enzyme unter Umständen relativ rasch deaktiviert werden.

- Es bestand daher die Aufgabe, durch ein Herstellungsverfahren, das den Einsatz niedrigkonzentrierter Fermentationsbrühen erlaubt, die Pulvereigenschaften, insbesondere die gleichmäßige Löslichkeit der bekannten Produkte zu verbessern, die Aktivitätsverluste bei der Enzymverarbeitung weiter zu vermindern und die Lagerbeständigkeit der Enzyme noch weiter zu erhöhen. Diese Aufgabe wird durch die nachfolgend geschilderte Erfindung gelöst.

- Die Erfindung betrifft ein für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, enthaltend 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Protease, Amylase und/oder Cellulase, berechnet als Trockensubstanz, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Granulierhilfsmittel, das ein wasserlösliches organisches Polymer enthält, nicht über 10 Gew.-% wasserlösliches Salz und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl enthält, und seine Verwendung zur Herstellung körniger Wasch- und Reinigungsmittel.

- Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Enzymgranulats durch Extrudieren eines durch Vermischen einer von unlöslichen Bestandteilen befreiten und aufkonzentrierter Fermentationsbrühe mit Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiengerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs aus wasserlöslichem, filmbildendem Polymer, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man die unlöslichen Bestandteile aus der Fermentationsbrühe durch Mikrofiltration entfernt und die

aufkonzentrierte Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl, bezogen auf fertiges Granulat, enthält.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von *Bacillus*-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Formulierung der sehr aktiven Proteasen der sogenannten zweiten Generation verwendet werden, zu denen beispielsweise Savinase^(R) und aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannte Enzyme gehören, deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel in der Regel Probleme bereitet. Erfindungsgemäß ist es möglich, die bei den Fermentationsprozessen anfallenden Brühen extrazellulärer Enzyme nach Abtrennen der unlöslichen Begleitstoffe durch Mikrofiltration sowie nachfolgende Aufkonzentration durch Ultrafiltration und gegebenenfalls anschließendes Eindampfen im Vakuum unmittelbar in lagerbeständige, weitgehend geruchlose Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden vermieden.

Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 70 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 250 000 PE, insbesondere 140 000 PE bis 200 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% enthalten, wobei die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 60 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 55 Gew.-% beträgt.

Bei dem erfindungsgemäß geeigneten Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird im Rahmen der Erfindung ein nicht voll ausgezehntes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgezehntem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartige Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Enzymgranulate 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Granulierhilfsmittel, das mindestens ein wasserlösliches organisches Polymer enthält. Geeignete Verbindungen dieser Klasse sind zum Beispiel Cellulose- und Stärkekther, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether. Gegebenenfalls können auch Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrin, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyethylenglykol, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilversifettes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Natriumsalze vor.

Zusätzlich können die Enzymgranulate wasserunlösliche Granulierhilfsmittel enthalten, zu denen insbesondere Cellulose und Schichtsilikate, beispielsweise Bentonite oder Smeectite, gehören.

Als besonders geeignet haben sich Kombinationen von 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% Natriumcarboxymethylcellulose und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol erwiesen, wobei letzteres ein Molekulargewicht von vorzugsweise 1000 bis 20 000, insbesondere von 2000 bis 15 000 aufweist. Die Natriumcarboxymethylcellulose setzt die Zerfalls- und Dispergieregeschwindigkeit der Granulate in kalten Waschlösungen

herab. Durch einen Zusatz von Polyethylenglykol kann diese Wirkung in Richtung auf eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit verändert werden. Gleichzeitig erleichtert dieser Zusatz das Sphäronisieren der Granulate. Als zusätzliches Granulierhilfsmittel kann das erfindungsgemäße Granulat eine Kombination aus vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cellulose und vorzugsweise 2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Saccharose oder eine Kombination aus vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cellulose und vorzugsweise 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sorbit, Maltodextrin, Polyvinylpyrrolidon, Allogum und deren Gemische enthalten.

Als weitere Bestandteile können die Granulate noch geringe Mengen, vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, an wasserlöslichen Salzen enthalten, die so ausgewählt sind, daß sie die Lagerbeständigkeit der Enzyme nicht nachteilig beeinflussen. Diese Salze können die Zerfalls- und Dispergiertgeschwindigkeit der Granulate insbesondere in kalten Waschlösungen erhöhen. Geeignete Salze sind zum Beispiel Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumacetat, Kaliumacetat oder deren Gemische.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man von Fermentbrühen aus, die durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentration von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuum Eindampfung, aufkonzentriert. Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, daß die Aufkonzentration so geführt werden kann, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt.

Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40 °C und 60 °C, insbesondere 45 °C bis 55 °C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,4 mm bis 1 mm, vorzugsweise 0,5 mm bis 0,9 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und der späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkacker verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgrenzen. Ein solches Sphäronisierungsverfahren ist beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer^(R) in der Technik verbreitet.

Nach der Sphäronisierung werden die noch feuchten Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei vorzugsweise maximal 45 °C, insbesondere maximal 40 °C Produkt-Temperatur bis zu einem Restfeuchtegehalt von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 Gew.-% bis 8 Gew.-% getrocknet. Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzlich Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel eingebracht werden. Geeignete Hüllstoffe sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren, vorzugsweise höhermolekulare, das heißt ein Molekulargewicht von 1 000 bis 20 000 aufweisende Polyethylenglykole. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken beziehungsweise zu verändern. Als inertes und physiologisch unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wässriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Pigmentdispersion beziehungsweise über die Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt.

Durch Sieben oder Windsichten können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, vorzugsweise unter 0,2 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, vorzugsweise über 1,6 mm entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm.

Die erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Sie wird vorzugsweise zur Herstellung von festen, insbesondere körnigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. Ihre Enzymaktivität kann bei Einsatz von Protease-haltigen Fermenterbrühen, bedingt durch den flexiblen Trockensubstanzgehalt der Brühen vor dem Vermischen mit den Zuschlagstoffen, auf Werte im Bereich von vorzugsweise 70 000 bis 250 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g), insbesondere von 140 000 bis 200 000 PE/g, eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch ihren geringen Eigengeruch und, auch im Gemisch mit Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Perverbindungen, durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein gleichmäßiges Lösungsverhalten in der Waschlflotte aus. Als weiterer Vorteil ist zu werten, daß die erfindungsgemäßen Enzymgranulate in Wasser bei 25 °C innerhalb von 2 Minuten vorzugsweise nicht mehr als 90 % und innerhalb von 5 Minuten vorzugsweise über 97 % ihrer Enzymaktivität freisetzen und somit eine ausreichend lange Einwirkzeit des Enzyms auf enzymatisch entfernbare Verschmutzungen, insbesondere in wäßrigen Wasch- oder Reinigungsauflösungen, gewährleisten.

Beispiele

Beispiel 1

Durch Fermentation von nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschriebenen Verfahren durch Transformation einer Gensequenz aus *Bacillus lentus* DSM 5483 modifiziertem *Bacillus licheniformis* (ATCC 53926) analog dem in der deutschen Patentschrift DE 29 25 427 angegebenen Verfahren wurden 3,3 m³ einer biomassehaltigen Fermenterbrühe erhalten, die ca. 50 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g) enthielt. Der pH-Wert der Fermenterbrühe wurde durch Zugabe von 33-gewichtsprozentiger CaCl₂-Lösung auf ca. 7,5 eingestellt. Anschließend wurden grobe Verunreinigungen durch Dekantieren entfernt. Die Brühe wurde mit Wasser auf ein Volumen von 11,5 m³ verdünnt. Die Abtrennung des Enzyms von der Zellmasse erfolgte mittels Querstrom-Mikrofiltration (Membranporendurchmesser 0,14 µm). Man erhielt etwa 24 m³ Mikrofiltrationspermeat mit ca. 7 000 PE/g. Durch Ultrafiltration (Trenngrenze bei Molekulargewicht 10 000) des enzymhaltigen Filtrats und anschließendes Eindampfen im Vakuum (50 mbar, Temperatur bis zu 30 °C) erhielt man 0,3 m³ einer Brühe **F1** mit einem Trockensubstanzgehalt von 35 Gew.-% und einem Proteasegehalt von 500 000 PE/g. Aus gleichartigen Fermenterbrühen wurden durch analoges Vorgehen die Brühen **F2** (28 Gew.-% Trockensubstanz, 480 000 PE/g), **F3** (19 Gew.-% Trockensubstanz, 350 000 PE/g) und **F4** (38 Gew.-% Trockensubstanz, 600 000 PE/g) erhalten. Die so aufkonzentrierten Fermenterbrühen **F1** bis **F4** wurden in einem mit rotierendem Schlagwerkzeug ausgerüsteten Mischer mit den in Tabelle 1 aufgeführten Zuschlägen vermischt und in einem mit einer Außenkühlung versehenen Knetor homogenisiert. Die Extrusion der plastischen Massen erfolgte mittels eines mit einer Lochscheibe (Lochdurchmesser 0,7 mm) und einem rotierenden Messer ausgerüsteten Extruder. Man erhielt die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Extrudate **E1** bis **E5** mit Längen von 0,7 mm bis 1 mm, die in einer Sphäronisierungsvorrichtung (Marumerizer[®]) während einer Bearbeitungszeit von etwa 5 Minuten unter gleichzeitigem Bestäuben mit pulverförmigem Calciumcarbonat (3 Gew.-%) zu abgerundeten Partikeln verformt und entgratet wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde in einem Wirbelschichttrockner bei Temperaturen von 40 °C bis 45 °C innerhalb von etwa 15 Minuten auf einen Wassergehalt von etwa 6 Gew.-% getrocknet. Durch anschließendes Sieben wurden Partikel mit Teilchengrößen unter 0,2 mm und über 1,6 mm weitgehend entfernt, die dem Prozeß auf der Stufe des Vermischens mit den Zuschlagstoffen wieder zugeführt wurden. Die Enzymgranulate wurden durch Aufsprühen einer wäßrigen Titandioxidpigment-Suspension und anschließendes Aufsprühen einer wäßrigen Polyethylenglykol-Lösung während der Wirbelschichttrocknung gecoatet. Man erhielt so aus den Extrudaten **E1** bis **E5** die Endprodukte **G1** bis **G5** mit den in Tabelle 2 angegebenen Enzymaktivitäten.

Tabelle 1

| Zusammensetzung der Extrudate [Gew.-%] | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 |
| F1 | 29,0 | 27,5 | - | - | - |
| F2 | - | - | 28,0 | - | - |
| F3 | - | - | - | 20,0 | - |
| F4 | - | - | - | - | 30,0 |
| Weizenmehl Type 450 | 13,0 | 20,0 | 25,0 | 12,8 | 20,0 |
| Saccharose | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 3,0 | 2,5 |
| Maisstärke | 29,2 | 23,0 | 23,2 | 38,2 | 21,5 |
| Natriumacetat | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 1,0 |
| Zellulosepulver ^{a)} | 3,3 | 3,0 | 3,3 | 3,0 | 3,0 |
| Carboxymethylcellulose ^{b)} | 15,0 | 17,0 | 12,0 | 15,0 | 17,0 |
| Polyethylenglykol ^{c)} | 7,0 | 6,0 | 5,0 | 6,0 | 5,0 |

^{a)}: Technocel[®] 30 (Hersteller Cellulose Füllstoff Fabrik)

^{b)}: Tylose[®] CR 1500 (Hersteller Hoechst)

^{c)}: Mittleres Molekulargewicht 2000

Tabelle 2

| Enzymaktivität der Granulate [PE/g] | | |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Granulat | hergestellt aus Extrudat | Enzymaktivität [PE/g] |
| G1 | E1 | 145 000 |
| G2 | E2 | 137 500 |
| G3 | E3 | 134 400 |
| G4 | E4 | 70 000 |
| G5 | E5 | 180 000 |

Beispiel 2

Zur Bestimmung der Lösegeschwindigkeit wurde, wie in EP 168 526 beschrieben, 1 Gramm Enzymgranulat in 100 ml mittels Magnetrührer gerührtes Wasser von 16 °dH (160 mg CaO/l) bei 25 °C gegeben. Nach jeweils 1 Minute wurden Proben entnommen und deren Enzymaktivität nach Abfiltrieren ungelöster Bestandteile bestimmt. Die in Tabelle 3 angegebenen Bereiche ergaben sich aus 3 Bestimmungen, die Lösungsgeschwindigkeiten der gemäß Beispiel 1 hergestellten Granulate G1 bis G5 unterschieden sich nicht signifikant.

Tabelle 3

| Geschwindigkeit der Enzymfreisetzung | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Zeit [Minuten] | freigesetzte Aktivität [%] |
| 1 | 60 - 70 |
| 2 | 83 - 86 |
| 3 | 93 - 97 |
| 5 | 100 |

Beispiel 3

2 Gramm des Enzymgranulats **G2** wurden mit 98 Gramm eines handelsüblichen Vollwaschmittels (Perboratgehalt 18 Gew.-%) vermischt und in einem Kartonbehälter aus unkaschierter Pappe bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Zum Vergleich wurde eine Probe, welche die gleiche Menge eines handelsüblichen Granulats einer alkalischen Protease (Savinase[®]) 4.0 T, Hersteller Novo Industri A/S) enthielt, unter den gleichen Bedingungen gelagert. Die Proben wiesen nach Lagerungsdauern von 2 und 4 Wochen die in Tabelle 4 angegebenen Enzymaktivitäten (bezogen auf eingesetzte Aktivität = 100 %) auf. Die Aktivität der weiteren erfindungsgemäßen Enzymgranulate nach Beispiel 1 unterschieden sich nach Lagerung nicht signifikant von der des Granulats **G2**. Die Waschleistung des **G2**-haltigen Waschmittels gegenüber proteinhaltigen Anschmutzungen war derjenigen des Vergleichswaschmittels in keinem Fall unterlegen.

Tabelle 4

| Lagerstabilität in einer Waschmittelformulierung (30 °C, 80 % relative Luftfeuchtigkeit) | | |
|--|--------------------|-----------|
| Lagerungsdauer [Wochen] | Aktivität [Rel.-%] | |
| | G2 | Vergleich |
| 2 | 85 | 60 |
| 4 | 77 | 26 |

Patentsprüche

- Für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, enthaltend 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, berechnet als Trockensubstanz, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Granulierhilfsmittel, das ein wasserlösliches organisches Polymer enthält, nicht über 10 Gew.-% wasserlösliches Salz und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl enthält.
- Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, insbesondere Protease, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% quellfähige Stärke, insbesondere Reisstärke, 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% Granulierhilfsmittel und 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% Getreidemehl enthält, wobei die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls nicht über 60 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 55 Gew.-% beträgt.
- Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehl aus der Gruppe umfassend Weizenmehl, Roggenmehl, Gerstenmehl, Hafermehl und deren Gemische ausgewählt wird.

4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 70 000 PE bis 250 000 PE, insbesondere 140 000 PE bis 200 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Granulierhilfsmittel 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% Carboxymethylcellulose und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 20 000 enthält.
6. Enzymgranulat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliches Granulierhilfsmittel eine Kombination aus 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cellulose und 2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Saccharose oder eine Kombination aus 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cellulose und 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sorbit, Maltodextrin, Polyvinylpyrrolidon, Amylogum und deren Gemische enthält.
7. Enzymgranulat nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliches Granulierhilfsmittel nicht über 10 Gew.-% Schichtsilikat enthält und die Summe der Mengen an Schichtsilikat und Carboxymethylcellulose nicht über 20 Gew.-% beträgt.
8. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes, das ein Alkalichlorid, ein Alkalisulfat, ein Alkaliacetat oder ein Gemisch aus diesen ist, enthält.
9. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzug aus wasserlöslichem, filmbildendem Polymer überzogen ist.
10. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm aufweist.
11. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in Wasser bei 25 °C innerhalb von 2 Minuten nicht mehr als 90 % und innerhalb von 5 Minuten über 97 % seiner Enzymaktivität freisetzt.
12. Verfahren zur Herstellung eines Enzymgranulates mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, berechnet als Trockensubstanz, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Granulierhilfsmittel, das ein wasserlösliches organisches Polymer enthält, 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser und nicht über 10 Gew.-% wasserlösliches Salz enthalten, durch Extrudieren eines durch Vermischen einer von unlöslichen Bestandteilen befreiten und aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs aus wasserlöslichem, filmbildendem Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß man die unlöslichen Bestandteile aus der Fermentationsbrühe durch Mikrofiltration entfernt und die aufkonzentrierte Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl, bezogen auf fertiges Granulat, enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehl aus der Gruppe umfassend Weizenmehl, Roggenmehl, Gerstenmehl, Hafermehl und deren Gemische ausgewählt wird.
14. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung fester, insbesondere körniger Wasch- und Reinigungsmittel.

Claims

1. Enzyme granules suitable for incorporation in detergents with a particle size of 0.1 mm to 2 mm and containing 2% by weight to 20% by weight protease, lipase, amylase and/or cellulase, expressed as dry matter, 10% by weight to 50% by weight swellable starch, 5% by weight to 50% by weight of a

granulation aid containing a water-soluble organic polymer, not more than 10% by weight water-soluble salt and 3% by weight to 12% by weight water, characterized in that the enzyme granules contain 10% by weight to 35% by weight cereal flour.

- 5 2. Enzyme granules as claimed in claim 1, characterized in that they contain 4% by weight to 20% by weight protease, lipase, amylase and/or cellulase, more especially protease, 20% by weight to 40% by weight swellable starch, more especially rice starch, 15% by weight to 40% by weight granulation aid and 12% by weight to 25% by weight cereal flour, the sum total of the quantities of swellable starch and flour being no more than 60% by weight and, more particularly, between 32% by weight and 55% by weight.
- 10 3. Enzyme granules as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the flour is selected from the group consisting of wheat flour, rye flour, barley flour, oat flour and mixtures thereof.
- 15 4. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that they contain protease having an activity of 70,000 PU to 250,000 PU and, more particularly, 140,000 PU to 200,000 PU per gram enzyme granules.
- 20 5. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that they contain 8% by weight to 20% by weight carboxymethyl cellulose and 3% by weight to 10% by weight polyethylene glycol having an average molecular weight of 1000 to 20,000 as the granulation aid.
- 25 6. Enzyme granules as claimed in claim 5, characterized in that they contain a combination of 2% by weight to 10% by weight cellulose and 2% by weight to 3% by weight sucrose or a combination of 2% by weight to 10% by weight cellulose and 2% to 5% by weight of a compound selected from the group consisting of sorbitol, maltodextrin, polyvinyl pyrrolidone, amylogum and mixtures thereof as the additional granulation aid.
- 30 7. Enzyme granules as claimed in claim 5 or 6, characterized in that they contain no more than 10% by weight layer silicate as the additional granulation aid, the sum total of the quantities of layer silicate and carboxymethyl cellulose not exceeding 20% by weight.
- 35 8. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that they contain 1% by weight to 3% by weight of a water-soluble salt containing an alkali metal chloride, an alkali metal sulfate, an alkali metal acetate or a mixture thereof.
9. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they are coated with a dye- or pigment-containing coating of water-soluble film-forming polymer.
- 40 10. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they contain less than 5% by weight and preferably at most 1% by weight particles having particle sizes outside the 0.2 mm to 1.6 mm range.
- 45 11. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that they release no more than 90% of their enzyme activity in 2 minutes and more than 95% of their enzyme activity in 5 minutes in water at 25 °C.
- 50 12. A process for the production of enzyme granules with a particle size of 0.1 mm to 2 mm and containing 2% by weight to 20% by weight protease, lipase, amylase and/or cellulase, expressed as dry matter, 10% by weight to 50% by weight swellable starch, 5% by weight to 50% by weight of a granulation aid containing a water-soluble organic polymer, 3% by weight to 12% by weight water and not more than 10% by weight water-soluble salt by extruding an enzyme premix prepared by mixing a fermentation broth freed from insoluble constituents and concentrated with additives, spheronizing the extrudate in a spheronizer, drying and optionally applying a dye- or pigment-containing coating of water-soluble film-forming polymer, characterized in that the insoluble constituents are removed from the fermentation broth by microfiltration and the concentrated fermentation broth is mixed with an additive containing 10% by weight to 35% by weight cereal flour, based on the final granules.
- 55

13. A process as claimed in claim 12, characterized in that the flour is selected from the group consisting of wheat flour, rye flour, barley flour, oat flour and mixtures thereof.
14. The use of the enzyme granules claimed in any of claims 1 to 11 for the production of solid, more particularly granular, detergents and cleaning products.

Revendications

1. Granulé enzymatique approprié à l'incorporation dans des agents de lavage ou de nettoyage, présentant une grosseur de granulé de 0,1 à 2 mm, renfermant 2 à 20 % en poids de protéase, d'amylase et/ou de cellulase, calculés code substance sèche, 10 à 50 % en poids d'amidon susceptible de gonflement, 5 à 50 % en poids d'adjuvant de granulation, qui renferme un polymère organique soluble dans l'eau, pas plus de 10 % en poids de sel soluble dans l'eau et 3 à 12 % en poids d'eau, qui est caractérisé en ce qu'il contient 10 à 35 % en poids de farine de céréales.
2. Granulé enzymatique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme 4 à 20 % en poids de protéase, de lipase, d'amylase et/ou de cellulase, en particulier de la protéase, 20 à 40 % en poids d'amidon susceptible de gonflement, en particulier de l'amidon de riz, 15 à 40 % en poids d'agent de granulation et 12 à 25 % en poids de farine de céréales, la somme des quantités de l'amidon susceptible de gonflement et de la farine n'excédant pas 60 % en poids et étant comprise en particulier entre 32 et 55 % en poids.
3. Granulé enzymatique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la farine est sélectionnée parmi le groupe comprenant la farine de blé, la farine de seigle, la farine d'orge, la farine d'avoine et les mélanges de celles-ci.
4. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il renferme de la protéase avec une activité de 70 000 à 250 000 PE, en particulier de 140 000 à 200 000 PE, par gramme de granulé enzymatique.
5. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme comme adjuvant de granulation, 8 à 20 % en poids de carboxyméthylcellulose et 3 à 10 % en poids de polyéthylèneglycols présentant un poids moléculaire moyen de 1000 à 20 000.
6. Granulé enzymatique selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il renferme comme adjuvant de granulation supplémentaire, une association de 2 à 10 % en poids de cellulose et de 2 à 3 % en poids de saccharose ou une association de 2 à 10 % en poids de cellulose et de 2 à 5 % en poids d'un composé sélectionné parmi le groupe comprenant le sorbitol, la maltodextrine, la polyvinylpyrrolidone, l'amyllogum et les mélanges de ceux-ci.
7. Granulé enzymatique selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il renferme comme adjuvant de granulation supplémentaire, pas plus de 10 % en poids de silicate stratifié, la somme des quantités du silicate stratifié et de la carboxyméthylcellulose n'excédant pas 20 % en poids.
8. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il renferme 1 à 3 % en poids d'un sel soluble dans l'eau, qui contient un chlorure de métal alcalin, un sulfate de métal alcalin, un acétate de métal alcalin ou un mélange de ceux-ci.
9. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est recouvert d'un revêtement de polymère filmogène soluble dans l'eau, renfermant un colorant ou un pigment.
10. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il présente moins de 5 % en poids, de préférence, au maximum 1 % en poids, de particules avec des grosseurs de grain situées en dehors de l'intervalle de 0,2 à 1,6 mm.
11. Granulé enzymatique selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il libère son activité enzymatique dans une eau à 25 °C, en 2 minutes, de préférence à pas plus de 90 % et en 5 minutes, à plus de 97 %.

12. Procédé de fabrication d'un granulé enzymatique, présentant une grosseur de granulé de 0,1 à 2 mm, renfermant 2 à 20 % en poids de protéase, d'amylase et/ou de cellulase, calculés comme substance sèche, 10 à 50 % en poids d'amidon susceptible de gonflement, 5 à 50 % en poids d'adjuvant de granulation, qui renferme un polymère organique soluble dans l'eau, 3 à 12 % en poids d'eau et pas plus de 10 % en poids de sel soluble dans l'eau, par extrusion d'un prémélange enzymatique obtenu par mélange avec des agrégats d'un bouillon de fermentation débarrassé des constituants insolubles et concentré, sphéronisation du produit d'extrusion dans un appareil à arrondir, séchage et éventuellement application d'un revêtement renfermant un colorant ou un pigment de polymère filmogène, soluble dans l'eau, le procédé étant caractérisé en ce que l'on élimine les constituants insolubles du bouillon de fermentation par microfiltration et en ce que l'on mélange le bouillon de fermentation concentré avec un agrégat, qui renferme 10 à 35 % en poids de farine de céréales par rapport au granulé final.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la farine est sélectionnée parmi le groupe comprenant la farine de blé, la farine de seigle, la farine d'orge, la farine d'avoine et les mélanges de celles-ci.
14. Utilisation d'un granulé enzymatique, conforme à l'une des revendications 1 à 11, pour la fabrication d'agents de lavage et de nettoyage solides, en particulier granuleux.